

明 細 書

破壊層の設置された再帰反射シート

5 技術分野

本発明は新規な構造をもつ再帰反射シートに関し、詳しくは、該再帰反射シートの一部に破壊層を設けたことを特徴とする再帰反射シートに関する。

より詳しくは、少なくとも表面層、再帰反射素子層および接着剤層からなる再帰反射シートにおいて、該再帰反射シートを構成する層の間に少なくとも一層の破壊層が設置されており、該破壊層を構成する樹脂が、脂環式ポリオレフィン樹脂または脂環式アクリル樹脂であり、該再帰反射シートを基材に貼着した後に基材から剥離させたとき、該破壊層と該破壊層と密着する層との界面での剥離、または該破壊層の破壊により剥離することを特徴とする破壊層の設置された再帰反射シートに関する。

道路標識、工事標識等の標識類、自動車やオートバイ等の車両のナンバープレート類、衣料、救命具等の安全資材類、看板等のマーキング、各種の認証ステッカー類、可視光、レーザー光あるいは赤外光反射型センサー類の反射板等において有用な破壊層が設置されている再帰反射シートに関する。

さらに詳しくは、各種の認証ステッカー類等に用いる再帰反射シートに関し、一旦貼着した再帰反射シートを引き剥がして他に転用しようとした際に、該再帰反射シートの一部に破壊層が設け

てあるために再帰反射シートが破壊されて転用することを不可能とすることを目的とする。(以下、改竄防止効果または再剥離防止効果とも言う。)

- さらに詳しくは、長期の高温下での使用にも耐えて安定的な改竄防止効果を維持できる改竄防止ステッカーに用いるこので
5 ける破壊層の設置された再帰反射シートの提供を目的とする。

背景技術

- 従来より、入射した光を光源に向かって反射する再帰反射シートはよく知られており、その再帰反射性を利用した該シートは上
10 記のごとき利用分野で広く利用されており、とくに、再帰反射シートを各種の認証ステッカー類に採用することが近年増加してきている。

- 上記の再帰反射シートには、鏡面反射層が設置された微小ガラス球を用いた封入レンズ型再帰反射シートおよびカプセルレン
15 ズ型再帰反射シートがよく知られている。

- 封入レンズ型再帰反射シートの例としては、ベリスレの日本特許公開第59-71848号(=米国特許第4,721,694号,米国特許第4,725,494号)に詳しく開示されており、
ここでは、この文献の引用をもって、この具体的記述に代える。
20 カプセルレンズ型再帰反射シートの例としては、マッケンジーの日本特許公告第40-7870号(=米国特許第3,190,178号)、マックグラスの日本特許公開第52-110592号(=米国特許4,025,159号)及びペイリーらの日本特許公開第62-121043号(=米国特許第5,064,272

号) に詳しく開示されており、ここでは、この文献の引用をもって、この具体的記述に代える。

さらに、このような再帰反射シートの改竄防止に関しては様々な技術が提案されている。

- 5 B a c o n による国際公開第 W O 0 1 / 0 2 8 8 3 号には再帰反射シートにおける鏡面反射層と接する粘着材層にオルガノファンクショナルカップリング剤を含有させることにより剥離可能な新規な再帰反射シートを供給することが記載されている。
- 10 しかしながら、上記特許に記載の技術では剥離した際に、鏡面反射層は微小ガラス球の側に残留してシートの再帰反射性能は維持されるために、新たに粘着剤層を積層すれば再度使用可能なために改竄防止という観点では好ましくない。

また、Faykish による日本特許公開第 1 0 - 5 1 2 8 1 8 号には、

- 15 (a) 第 1 および第 2 の表面を有する保護層と、
 (b) 保護層の第 2 の表面の少なくとも一部に接合した型押層と、
 (c) 型押層／保護層複合材の少なくとも一部に接合した反射層と、
 (d) 反射層／型押層／保護層複合材の一部に接合した接着促進層と、
- 20 (e) 接着促進層／反射層／型押層／保護層複合材の少なくとも一部に接合した接着剤と
- を含み、反射層と接着促進層との接合、および接着促進層と接着剤との接合が、それぞれ反射層と型押層との接合よりも強固であり、さらに接着剤と接着促進層との接合が、接着剤と反射層との

接合よりも強固であるセキュリティラミネートが開示されている。

上記発明にはフォログラムに設置される反射層、接着剤層と接着促進層との部分的な設置によりセキュリティラミネートの破壊を生じせしめ改竄防止効果を発揮させることが開示されているが、再帰反射シートに関しての改竄防止技術に関しては何ら開示されていない。

発明の開示

上記の再帰反射シートを用いた各種の認証ステッカー類等は夜間における視認性に優れていることから、特に車両に貼着する反射ステッカーとしての用途が増大している。

たとえば、サードプレートと呼ばれるステッカーにはナンバープレートにある車両番号と同じ番号が印刷されており、このサードプレートを社内の窓に貼着することにより車外に設置されているナンバープレートの盗難防止に役立っている。

また、所謂バリデーションステッカーと呼ばれサードプレートと同様に車内の窓に貼着する車両税納入の証書ステッカーにも再帰反射シートの用途が増大している。

さらに、車両以外の用途においても、通常の紙やプラスチックシートを用いたステッカーやホログラム層を設置したステッカーと異なり、非常に複雑な構成を持っている再帰反射シートは入手や偽造がしにくいという理由で認証ステッカーなどに用いる場合が多い。

しかしながら、上記用途に用いられる認証ステッカーを貼りつ

けられた場所から剥ぎ取り、他に用いようとする改竄行為が発生しており問題となっている。

本発明は、上記に述べた再帰反射シートの優れた特性を生かしつつ、一旦貼りつけた認証ステッカーを剥ぎ取った際に、明らかに剥ぎ取ったことが明らかに認識できるような改竄防止効果または再剥離防止効果を具備した再帰反射シートの提供にある。

また、上記のような再帰反射式の認証ステッカーを車両のガラス窓などに設置した場合に、太陽光にさらされて高温となりたとえ改竄防止層が設置されていたとしても、長期間の使用において改竄防止層の作用が低下するという問題が生じやすかった。

本発明は、この様な長期の高温下での使用にも耐えて安定的な改竄防止効果を維持できる改竄防止ステッカーの提供にある。

本発明に用いることの出来る封入レンズ型再帰反射シートの構造の一例としては、シートの表層から順に、表面層、バインダー層、微小ガラス球、焦点層、鏡面反射層及び接着剤層からなる再帰反射シートを例示できる。ガラスなどの表面に内部から接着する用途では接着剤層は表面層の上に設置することも出来る。

また、本発明に用いることの出来るカプセルレンズ型再帰反射シートの構造の一例としては、シートの表層から順に、表面層、空気層、微小ガラス球、鏡面反射層、バインダー層、サポート層及び接着剤層からなる再帰反射シートを例示できる。なお、表面層とバインダー層は空気層が形成されるように部分的に結合されて密封封入構造を形成している。ガラスなどの表面に内部から接着する用途では接着剤層は表面層の上に設置することも出来

る。

本発明のこれらの再帰反射シートでは、該反射シート内部に各種機能を付加させることを可能にするため、鏡面反射層を露出させた態様で流通させることも好ましい。

- 5 鏡面反射層を処理する用途では、接着剤層無しの態様が好ましく、該鏡面反射層を処理した後、用途に合わせて接着剤層を設置することができる。

- 本発明に用いることの出来る上記の再帰反射シートの表面層、サポート層およびバインダー層に採用できる樹脂の例としては、
- 10 アクリル樹脂、メタクリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、塩ビ樹脂およびビニルエーテル樹脂などをあげることが出来るが、これらに限定されるものではない。このなかでも、特にアクリル樹脂が好ましい。

- 15 本発明に用いることの出来る上記の再帰反射シートの接着剤層に採用できる樹脂の例としては、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、天然ゴム、合成ゴム、ビニルエーテル樹脂などをあげることが出来るが、これらに限定されるもの
- 20 ではない。このなかでも、特にアクリル樹脂が好ましい。

本発明に用いることの出来る上記の再帰反射シートに採用できる鏡面反射層の例としては、アルミニウム、銀、ニッケル、銅などをあげることが出来るが、これに限定されるものではない。このなかでも、シート外観が明るいことから特にアルミニウムが

好ましい。

本発明における破壊層の設置された再帰反射シートは、少なくとも表面層、再帰反射素子層および接着剤層からなる再帰反射シートにおいて、該再帰反射シートを構成する層の間に少なくとも一層の破壊層が設置されており、該破壊層を構成する樹脂が、脂
5 環式ポリオレフィン樹脂または脂環式アクリル樹脂であり、該再帰反射シートを基材に貼着した後に基材から剥離させたとき、該破壊層と該破壊層と密着する層との界面での剥離、または該破壊層の破壊により剥離することを特徴としている。

10 破壊層を設置する位置は特に限定されるものではないが、該再帰反射シートを基材に貼着した後に基材から剥離させたとき、該破壊層と該破壊層と密着する層との界面での剥離、または該破壊層の破壊により剥離するように設置されなければならない。

とくに、封入レンズ型再帰反射シートとカプセルレンズ型再帰
15 反射シートでは、該破壊層が微小ガラス球と鏡面反射層との間に設置されている構造は、剥離後に再帰反射性能をなくすることが出来るために改竄防止という意味で特に好ましい。

さらに、シートを構成する各層と破壊層は同じであってもよく、
該再帰反射シートを基材に貼着した後に基材から剥離させたと
20 き、該破壊層と該破壊層と密着する層との界面での剥離、または該破壊層の破壊により剥離するように形成されていればよい。

とくに、印刷層に本特許における破壊層の性能を付与して、保護層の上面又は下面に必要に応じて部分的にまたは全面に設置されていてもよい。あるいは、数色の印刷層の一部を破壊層とし

て用いてもよい。このように印刷層を破壊層として用いる構造は剥離の有無を目視で容易に判別できるために好ましい。

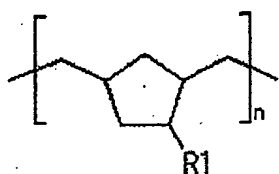
設置する破壊層の厚さは設置する位置により適宜決定できるが、たとえば、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。破壊の形態が該破壊層と該破壊層と密着する層との界面での剥離であるような反射シートの場合には特に厚くする必要はなく $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ が更に好ましく、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。該破壊層の破壊による剥離であるような反射シートの場合には $1 \sim 100 \mu\text{m}$ が更に好ましく、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。厚みが $0.1 \mu\text{m}$ 未満では、破壊層として十分に機能せず剥離が不完全なものとなってしまう、また、厚みが $100 \mu\text{m}$ 超では、基材への接着前に破壊層での破壊が発生したり、輸送や保管中に破壊層での変形が発生しがちになりやすい等の理由で不都合である。

該破壊層を設置する方法としては、コーティング法、印刷法、ラミネート法あるいはスプレー法などを適宜採用することができる。

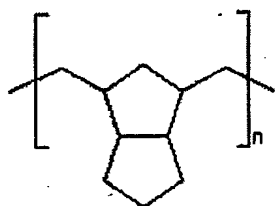
破壊層に用いることの出来る樹脂は、脂環式ポリオレフィン樹脂または脂環式アクリル樹脂であり、破壊形態に応じて適宜選択する必要がある。

破壊層を構成する樹脂は、シクロペンタン系樹脂としては、シクロペンタン系樹脂（下記式1 a）、ビスシクロペンタン系樹脂（下記式1 b）、シクロペンタノルボルネン系樹脂（下記式1 c）であり、また、ビニルシクロペンタン系樹脂としては、ビニルシク

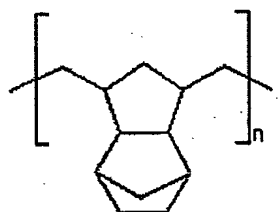
ロペンタン系樹脂（下記式 2 a）、ビニルシクロペンタノルボルネン系樹脂（下記式 2 b）であり、またはシクロヘキサジエン系樹脂（下記式 3a）、シクロヘキサン系樹脂（下記式 3b）であり、



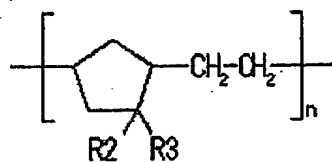
(1a)



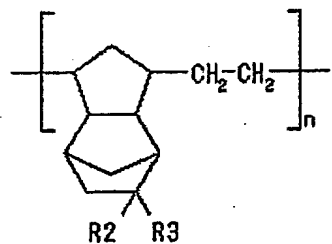
(1b)



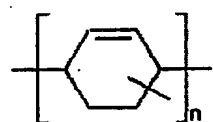
(1c)



(2a)



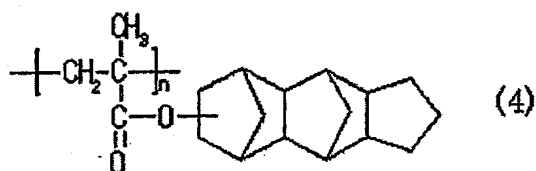
(2b)



(3a)



また、該破壊層を構成する脂環式アクリル樹脂はメタクリル酸エステル系樹脂（下記式 4）



5

が好ましい。

通常、シクロペンタン系樹脂（上記式 1a）はノルボルネン、ジシクロペンタジエンおよびテトラシクロドデセンなどのシクロオレフィン類をタングステン、モリブデンなどの遷移金属化合物とアルキルアルミニウムからなるメタセシス触媒によって開環重合によって得られる中間重合物を水素添加によって二重結合を飽和して得られる。市販の製品としては日本ゼオン株式会社製のゼオネックス（ZEONEX）を用いる事ができる。

上記のシクロペンタン系樹脂（上記式 1a）の置換基 R1 が水素，シクロヘキシル基であることが特に好ましい。二つの置換基が水素であるような構造においては結晶性が増加して透明性が低下する傾向がある。置換基 R1 が水素，シクロヘキシル基の場合には非晶性ポリマーとなり透明性が向上するために本発明の破壊層に用いるには特に好ましい。

20

通常、ビニルシクロペンタン系樹脂（上記式 2a）及びビニルシクロペンタノルボルネン系樹脂（上記式 2b）は、ノルボルネンとメチルメタクリレートによって得られるメタクリル基を側鎖に持つノルボルネン誘導体をタングステン-アルミニウム化合物を組み合わせた触媒を用いて開環重合させて得られる中間化合物を水素添加によってビニル基を飽和して得られる。このような化合物はエステル基構造を持つので再帰反射シートを構成する他の樹脂層や鏡面反射層との密着性が比較的高い傾向がある。市販の製品としては JSR 株式会社製のアートン（ARTON）を用いる事ができる。

このビニルシクロペンタン系樹脂（上記式 2a）及びビニルシクロペンタノルボルネン系樹脂（上記式 2b）の置換基 R₂, R₃ は水素（-H）、メチル基（-CH₃）、シアノ基（-CN）、メチルカルボキシレート基（-COOCH₃）、エチルカルボキシレート基（-COOC₂H₅）、シクロヘキシルカルボキシレート基（-COO(c-C₆H₅))、n-ブチルカルボキシレート基（-COO(n-C₄H₉)) を用いる事が透明性や屈折率などの光学的特性、耐熱性の点において特に好ましい。

さらに、シクロヘキサジエン系樹脂（上記式 3a, 3b）はポリ 1, 3-シクロヘキサジエン樹脂、ポリシクロヘキサン樹脂であることが特に好ましい。これらのシクロヘキサジエン系ポリマーはアルキルリチウムとアミン化合物からなる触媒を用いて 1, 3-シクロヘキサジエンをリビングアニオン重合することによって得られる。特に、ポリ 1, 3-シクロヘキサジエン樹脂は耐熱性の面から特に好ましい。

脂環式アクリル樹脂はメタクリル酸エステル系ポリマー（上記式 4）特にトリシクロデシルメタクリレートとメチルメタクリレートの共重合体が好ましく、市販の製品としては日立化成株式会社製のオプトレット OZ-1000 を用いる事ができる。さらに、耐熱性の高いベンジルメタクリレート、トリシクロデカニエルメタクリレートとメチルメタクリレートの共重合体も用いる事ができる。

これらの破壊層に用いることのできる樹脂は、破壊により剥離が生じやすいように、適宜、分子量や架橋密度などを調節することが好ましい。

適切な分子量の範囲としてはスチレン換算重量分子量で 1,000～100,000、好ましくは、5,000～50,000 であり、分子構造や重合方法によって適宜調整されなければならない。

また、上記の破壊層を構成する樹脂に他の樹脂類を添加することにより凝集力を低下させることも可能である。用いることの出来る添加樹脂としては、各種のセルロース化合物、例えばセルロースアセテートブチレート、および各種のワックス類、例えば脂肪族炭化水素系、脂肪酸エステル系、飽和脂肪族酸類、飽和アルコール系及び金属石鹸を例示することができ、更に脂肪族炭化水素系のものであるとしては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス及びフィッシュアトロプスワックス等を例示でき、脂肪酸エステル系のものであるとしては、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、蜜蝋及びキャンデ

リラワックスなど例示でき、飽和脂肪族酸類のものとしては、ステアリン酸及びモンタン酸などを例示でき、飽和アルコール系のも
ものとしては、ステアリンアルコール及びベヘニルアルコールな
5 どを例示でき、金属石鹸としては、ステアリン酸カルシウム及び
ステアリン酸亜鉛などを例示でき、これらのワックス類を添加量
1 ～ 100 重量部の範囲で加えることが出来る。

さらに、上記の樹脂に好ましくは光透過性の有機あるいは無機
充填材を加えることも可能である。用いることの出来る無機充填
材としてはガラス粉、二酸化珪素、酸化チタン、水酸化アルミニ
10 ウム、水酸化マグネシウム、また用いることの出来る有機充填材
としてはアクリル樹脂粉末などを例示できる。

上記の充填材の粒子の好ましい大きさとしては0.1 ～ 5 μm
であり、添加量としては1 ～ 100 重量部が好ましい。

また、破壊の形態が該破壊層と該破壊層と密着する層との界面
15 での剥離であるような反射シートの場合には、シリコン樹脂、フ
ッ素樹脂などをそれぞれ単独にあるいは上記の破壊層に用いる
ことの出来る樹脂に混合して用いることが出来る。

また、破壊層には耐久性や耐候性を付与する目的で、紫外線吸
収剤、酸化防止剤および光安定剤を加えることが好ましい。
20 用いることの出来る紫外線吸収剤の例としては、ベンゾフェノン
系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾ
ール系紫外線吸収剤がある。

用いることの出来る酸化防止剤の例としては、リン系酸化防止
剤、イオウ系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤などがある。

用いることの出来る光安定剤の例としては、ヒンダード・アミン光安定剤がある。

本発明における破壊層の設置された再帰反射シートは、表面層および再帰反射素子層からなる再帰反射シートであって、該再帰
5 反射シートを構成する層の間に少なくとも一層の破壊層が設置されており、該破壊層を構成する樹脂が、脂環式ポリオレフィン樹脂または脂環式アクリル樹脂であり、該破壊層は、該再帰反射シートに更に接着剤層を設け基材に貼着した後に基材から剥離させたとき、該破壊層と該破壊層と密着する層との界面での剥離
10 および／または該破壊層の破壊により剥離することを特徴とする破壊層の設置された再帰反射シート、もしくは、少なくとも表面層、再帰反射素子層および接着剤層からなる再帰反射シートにおいて、該再帰反射シートを構成する層の間に少なくとも一層の破壊層が設置されており、該再帰反射シートを基材に貼着した後
15 に基材から剥離させたとき、該破壊層と該破壊層と密着する層との界面での剥離および／または該破壊層の破壊により剥離することを特徴とする破壊層の設置された再帰反射シートである。

この剥離作用を達成するためには前記の樹脂類を用いて設置した破壊層と該破壊層と接する他の層との剥離強度が、シートを
20 構成する他の層間の剥離強度より小さくなるように設計されなければならない。

通常このような剥離強度の測定は、JIS Z0237 に示される剥離強度測定法に基づいて測定される。

一般的な反射シートにおいては、基材との接着を行う接着剤

(粘着材)がもつとも剥離強度が小さくなるように設計されており、その剥離強度はたとえばアルミニウム基材の場合には5～20 N / 25 mmである。

5 本発明に用いる該破壊層を構成する脂環式ポリオレフィン樹脂または脂環式アクリル樹脂においては樹脂を構成する脂環式側鎖あるいは主鎖構造が、他の層を構成する樹脂あるいは鏡面反射層に用いられる金属層との剥離強度を小さくする事ができる。

本発明における破壊層の剥離強度は0.1～1.5 N / 25 mmとなるように設計されるのが好ましい。

10 0.1 N / 25 mmを下回るような剥離強度の場合には、基材への接着前に破壊層での破壊が発生したり、輸送や保管中に破壊層での変形が発生しがちになり好ましくない。

また、1.5 N / 25 mmを上回るような剥離強度の場合には、破壊層での剥離が生じにくくなり、改竄防止の効果が低下するので、好ましくない。

本発明における再帰反射シートに設置される破壊層のガラス転移点(T_g)は、シートの用いられる環境の到達温度を考慮して、90～190℃であることが特に好ましい。ガラス転移点が90℃未満の場合には使用環境下において破壊層に用いる樹脂のガラス転移が生じ、転移層に接する他の層との密着強度が増加したり、破壊層自体が熱変形するなどの不具合を生じるために好ましくない。また、ガラス転移点が190℃を超えるような樹脂においては、樹脂構造が複雑となり破壊層を設置する際の溶剤の溶解性が低下して好ましくない。

また、本発明における再帰反射シートに設置される破壊層の全光線透過率は75～99%であることが好ましい。全光線透過率が75%未満の場合には再帰反射効率が低下するために好ましくない。

- 5 本発明における再帰反射シートに設置される破壊層を構成する樹脂が、脂環式ポリオレフィン樹脂または脂環式アクリル樹脂の場合には、脂環構造を持つために全光線透過率が75%を超えるような透明性のよい樹脂が得られやすい。

- さらに、本発明における破壊層を構成する樹脂である脂環式ポリオレフィン樹脂または脂環式アクリル樹脂は通常光学用途に一般的に用いられており、本発明における改竄防止方の認証ステッカーに用いる再帰反射シートに特に好ましい。
- 10

- 本発明における破壊層の設置された再帰反射シートは、少なくとも表面層、再帰反射素子層および接着剤層からなる再帰反射シートにおいて、該再帰反射シートを構成する層の間に少なくとも一層の破壊層が設置されており、該破壊層を構成する樹脂が、脂環式ポリオレフィン樹脂または脂環式アクリル樹脂であり、該再帰反射シートを基材に貼着した後に剥離させたとき、該破壊層と該破壊層と接する層との界面での剥離、または該破壊層の破壊により剥離することを特徴としている。
- 15
- 20

本発明における破壊層の剥離強度は0.1～15N/25mmとなるように設計されているので、上記の剥離作用がもっとも好ましい形態で起こるように設計されている。

図面の簡単な説明

図 1 は、従来公知の封入レンズ型再帰反射シートの構造の一例を示す断面図である。

図 2 は、従来公知の封入レンズ型再帰反射シートの構造の他の一例を示す断面図である。

5 図 3 は、本発明における破壊層が設置された接着剤層無しの封入レンズ型再帰反射シートの好適な態様の断面図である。

図 4 は、本発明における破壊層が設置された封入レンズ型再帰反射シートの好適な態様の断面図である。

10 図 5 は、本発明における破壊層が設置された封入レンズ型再帰反射シートの他の好適な態様の断面図である。

図 6 は、本発明における破壊層が設置された封入レンズ型再帰反射シートの他の好適な態様の断面図である。

図 7 は、本発明における破壊層が設置された封入レンズ型再帰反射シートの他の好適な態様の断面図である。

15 図 8 は、本発明における破壊層が設置されたカプセルレンズ型再帰反射シートの好適な態様の断面図である。

発明の実施の形態

本発明の好適な実施態様を図面を参照して説明を行う。

20 図 1 は、本発明との比較に用いる従来公知の封入レンズ型再帰反射シートの構造の一例を示す。

図面上部から、表面層 (1)、表面層の下部に設置された印刷層 (2)、多数の微小ガラス球 (4) を保持する保持層 (3) と入射した光を効率よく再帰反射するために設置された焦点調節層 (5) および光を鏡面反射する鏡面反射層 (6) より構成される再帰反

射素子層（３～６）は鏡面反射層（６）の裏面に設置された接着剤層（７）により貼着されている。

図２は、本発明との比較に用いる従来公知の封入レンズ型再帰反射シートの構造の他の一例を示す。

- 5 再帰反射シートは表面に設置された光透過性の接着剤層（９）により、光透過性の基材に貼着されている。

図３は、本発明による破壊層が設置された接着剤層無しの封入レンズ型再帰反射シートの好適な態様を示す。

- 10 光透過性の破壊層（１１）は焦点調節層（５）と鏡面反射層（６）との間に、設置されており、さらに図４に示されているように、再帰反射シートに更に接着剤層を設け、裏面に設置された接着剤層（７）を介して基材（８）に貼着した後、このシートを剥離した際に、破壊層で剥離が生じて微小ガラス球と鏡面反射層が分離され再帰反射性能を失う。

- 15 図４は図３の態様に接着剤層を設けたもので、光透過性の破壊層（１１）は焦点調節層（５）と鏡面反射層（６）との間に、設置されており、裏面に設置された接着剤層（７）を介して基材（８）に貼着されており、このシートを剥離した際に、破壊層で剥離が生じて微小ガラス球と鏡面反射層が分離され再帰反射性能を失う。
- 20

図５は、本発明による破壊層が設置された封入レンズ型再帰反射シートの他の好適な態様を示す。

光透過性の破壊層（１１）は焦点調節層（５）と鏡面反射層（６）との間に、設置されており、表面に設置された接着剤層（９）を

介して透明基材(8)に貼着されており、このシートを剥離した際に、破壊層(11)で剥離が生じて微小ガラス球と鏡面反射層が分離され再帰反射性能を失う。

5 なお、鏡面反射層(6)は、裏面に設置された接着剤層(7)と裏面保護層(10)とにより露出しないように保護されている。

図6は、本発明による破壊層が設置された封入レンズ型再帰反射シートの他の好適な態様を示す。

10 光透過性の破壊層(11)は接着剤層(7)と鏡面反射層(6)との間に、設置されており、裏面に設置された接着剤層(7)を介して基材(8)に貼着されており、このシートを剥離した際に、破壊層(11)で剥離が生じる。その際に、鏡面反射層(6)は部分的に破壊層(11)に引きちぎられて再帰反射性能が著しく低下して実用に供さなくなる。

15 図7は、本発明による破壊層が設置された封入レンズ型再帰反射シートの他の好適な態様を示す。

20 本発明における再帰反射シートは、表面層(1)、表面層の上部に設置された破壊層(11)、多数の微小ガラス球(4)を保持する保持層(3)と、入射した光を効率よく再帰反射するために設置された焦点調節層(5)および光を鏡面反射する鏡面反射層(6)から構成される再帰反射素子層(3~6)は接着剤層(7)により鏡面反射層を保護する裏面保護層(10)に貼着されている。また、表面層(1)は、接着剤層(9)により透明基材(8)に貼着されている。

図7における態様においては、破壊層(11)は印刷により設

けられていてもよく、その剥離強度が接着剤層（９）の剥離強度よりも小さく設計されており、シートをはがした際に、破壊層（１１）において、破壊または界面剥離するように作られており、剥離した痕跡が明らかに残るように設計されている。

- 5 図８は、本発明による破壊層が設置されたカプセルレンズ型再帰反射シートの他の好適な態様を示す。

図面上部から、保護層（２０）、空気層（２１）、多数の微小ガラス球（２２）を保持する結合剤層（２４）、結合剤層を担持する支持体層（２５）および光を鏡面反射する鏡面反射層（２３）より構成される再帰反射素子層（２１～２５）、シート裏面に設置された接着剤層（２６）およびシートを貼着する基材（２７）が示されている。

図８において結合剤層（２４）は接着剤層（２６）より剥離強度が小さくなるように設計されており、基材に貼着された再帰反射シートを剥離させたとき破壊層として作用して該結合剤層において剥離し再帰反射シートとしての機能を失わせる。

実施例

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明する。

なお、本発明の再帰反射シートは以下の試験法で評価した。

20 1) 剥離強度

再帰反射シートを貼着する基材として、鏡面反射層の側に接着剤層が設置されている態様においては厚さ２mmのアルミ板を用い、表面層の側に接着剤層が設置されている態様の場合にはアクリル板を用いた。試験に用いる再帰反射シートの剥離紙をはが

し、JIS Z 0237 に準じて 2 K g のローラーを用いて貼り合わせた後に、温度 23℃ 相対湿度 60% の条件下で 3 日間保管後、同一条件で貼り合わせた試験片を JIS Z 0237 に記載の剥離強度測定法により剥離強度を測定した。

5 2) 剥離状態

試験後の試験片の剥離箇所および剥離状態を目視で観察し以下の基準で外観を評価した。

水準 剥離状態

A 破壊層で剥離が起きた

10 B 破壊層で部分的に剥離が起きた

C 破壊層で剥離が起きず、または反射シートが破断

3) 再帰反射性能試験

剥離試験の前後の試験片をアドバンス・レトロ・テクノロジー社製再帰反射性能測定器「モデル 920」を用い 100 mm ×
15 100 mm の試験片において、基材側表面から再帰反射性能を測定した。なお、測定は、JIS Z 9117 に準じて観測角 0.2°、入射角 5° の角度条件において 5 回測定し、その平均値をもって再帰反射性能とした。

4) 耐熱性能試験

20 剥離試験に用いるアルミニウム板に貼着した試験片を、80℃ にコントロールされた熱風乾燥器中で加熱処理を 20 日間行なった。

実施例 1

厚み 38 μm の透明な帝人株式会社社製ポリエチレンテレフタ

レートフィルム（商品名 S E W - 3 8）の表面層に大日本インキ化学工業株式会社製塩酢ビ系樹脂（商品名 V C メジウム S）100重量部に前記 V C メジウム S にカーボンブラックを混ぜた着色剤（大日本インキ化学工業株式会社製（商品名 V C 墨）6.

- 5 5重量部を攪拌混合した印刷インキを用いて直径 7mm の商標ロゴをグラビア印刷した後、乾燥し厚み約 1 μ m の印刷層を設けた。

- 続いて日本カーバイド工業株式会社製アクリル樹脂溶液（商品名 R S - 3 1 0 0）100重量部と住友バイエルウレタン株式会社製イソシアネート架橋剤（商品名 スミジュール N - 7 5）12
10 重量部を攪拌混合したものを印刷の下側の面に塗布乾燥させ、厚さ 18 μ m の保持層を設置した。この保持層に屈折率 2.20、平均粒子径約 35 μ m の株式会社ユニオン製微小ガラス球（商品名 U - 0 5 2）を微小ガラス球の径の半分が埋まるように設置した。

- 15 次に微小ガラス球を設置した面に日本カーバイド工業株式会社製アクリル樹脂溶液（商品名 R S - 5 0 0 0）100重量部に、三和ケミカル株式会社製メラミン架橋剤（商品名 M S - 1 1）5.5重量部を攪拌混合した樹脂溶液を塗布乾燥し、平均の厚みが 14 μ m の焦点調節層を設置した。

- 20 さらに、焦点調節層の上に JSR 株式会社製脂環式ポリオレフィン樹脂（商品名 ARTON D4532）の 10重量%のトルエン溶液を混合攪拌したものを塗布乾燥し、平均の厚みが 0.5 μ m の破壊層を設置した。

この破壊層の表面に純度 99.99% 以上のアルミニウムを真

空蒸着法により厚みが 0.1 μm の鏡面反射層を設置し中間製品 1 を作成した。

また、別にリンテック株式会社製剥離紙（商品名 E 2 P - L - P E (P)）に日本カーバイド工業株式会社製アクリル系粘着剤（商品名 K P - 1 8 1 8）80 重量部に日本カーバイド工業株式会社製アクリル系粘着剤（K P - 1 6 5 6）20 重量部及び日本カーバイド工業株式会社製キレート系架橋剤（商品名 C K - 4 0 1）0.76 重量部を攪拌混合したものを塗布乾燥し、厚み 40 μm の接着剤層を設置し接着シート 1 を作成した。

10 この接着シート 1 と中間製品 1 のアルミ蒸着面とを貼り合わせ、本発明の再帰反射シート 1 を得た。作成した再帰反射シート 1 を厚さ 2mm の性能測定用のアルミニウム板に貼着して剥離試験用の試験片 1 とした。

実施例 2

15 実施例 1 で作成した中間製品 1 の表面層の面に、実施例 1 で作成した接着シート 1 を貼り合せた。さらに、鏡面反射層の面に厚さ 38 μm のポリエチレンテレフタレートシートを、接着シート 1 を作成するのに用いた厚さ 40 μm のアクリル粘着剤を用いて貼り合わせて本発明の再帰反射シート 2 を作成した。

20 作成した再帰反射シート 2 を厚さ 2mm の性能測定用のアクリル板に貼着して、アクリル板を透過して再帰反射するように貼着された剥離試験用の試験片 2 とした。

実施例 3

実施例 2 において、破壊層に用いる樹脂を日本ゼオン株式会社

製のノルボルネン系樹脂（商品名 ZEONEX 480）を用いた以外は同じ方法によって再帰反射シート3を得た。作成した再帰反射シート3を厚さ 2mm の性能測定用のアルミニウム板に貼着して剥離試験用の試験片3とした。

5 実施例 4

実施例2において、破壊層に用いる樹脂を日立化成株式会社製の脂環式アクリル系樹脂（商品名オプトレット OZ1000）を用いた以外は同じ方法によって再帰反射シート4を得た。作成した再帰反射シート4を厚さ 2mm の性能測定用のアルミニウム板に貼着して剥離試験用の試験片4とした。

10 実施例 5

破壊層を焦点調節層と鏡面反射層の間に設ける代わりに表面層の裏面に設けた以外は、実施例1と同様に本発明の再帰反射シート5を得た。作成した再帰反射シート5を厚さ 2mm の性能測定用のアルミニウム板に貼着して剥離試験用の試験片5とした。

15 実施例 6

破壊層を焦点調節層と鏡面反射層の間に設ける代わりに表面層の裏面に設けた以外は、実施例2と同様に本発明の再帰反射シート6を得た。作成した再帰反射シート6を厚さ 2mm の性能測定用のアクリル板に貼着して、アクリル板を透過して再帰反射するように貼着された剥離試験用の試験片6とした。

20 実施例 7

日本カーバイド工業株式会社製カプセルレンズ型再帰反射シート（商品名ニッカライト ULS F812）の上に JSR 株式会

社製脂環式ポリオレフィン樹脂（商品名 ARTON D4532）の 15 重量 % のトルエン溶液を混合攪拌したものをスクリーンで直径 5 mm で間隔が 2 cm のドットを格子状に印刷し乾燥し、平均の厚みが 2 μ m の破壊層を設置した。

5 破壊層の上に株式会社トクシキ製赤色インキ（商品名 N-3515）をスクリーンで高さ 10 cm の文字 ABC を印刷した。

また、別にリンテック株式会社製剥離紙（商品名 E2P-LEPE（P））に日本カーバイド工業株式会社製アクリル系粘着剤（商品名 KP-1818）80 重量部に日本カーバイド工業株式
10 会社製アクリル系粘着剤（KP-1656）20 重量部及び日本カーバイド工業株式会社製キレート系架橋剤（商品名 CK-401）0.76 重量部を攪拌混合したものを塗布乾燥し、厚み 40 μ m の接着剤層を設置し接着シート 1 を作成した。

接着シート 1 を赤色印刷層の上に貼り合わせて本発明の再帰反
15 射シート 7 を得た。作成した再帰反射シート 7 を厚さ 2mm の性能測定用のアクリル板に貼着して、アクリル板を透過して再帰反射するように貼着された剥離試験用の試験片 7 とした。

比較例 1

破壊層を設けなかった以外は実施例 1 と同様に本発明の再帰
20 反射シート C1 を作製した。作成した再帰反射シート C1 を厚さ 2mm の性能測定用のアルミニウム板に貼着して剥離試験用の試験片 C1 とした。

比較例 2

破壊層を設けなかった以外は実施例 2 と同様に本発明の再帰

反射シート C2 を作製した。作成した再帰反射シート C2 を厚さ 2mm の性能測定用のアクリル板に貼着して、アクリル板を透過して再帰反射するように貼着された剥離試験用の試験片 C2 とした。

比較例 3

- 5 厚み 38 μm の透明な帝人株式会社製ポリエチレンテレフタレートフィルム（商品名 SEW-38）の表面層に大日本インキ化学工業株式会社製塩酢ビ系樹脂（商品名 VCメジウム S）100 重量部に前記 VCメジウム S にカーボンブラックを混ぜた着色剤（大日本インキ化学工業株式会社製（商品名 VC 墨）6.5 重量部を攪拌混合した印刷インキを用いて直径 7mm の商標ロゴをグラビア印刷した後、乾燥し厚み約 1 μm の印刷層を設けた。
- 10 続いて日本カーバイド工業株式会社製アクリル樹脂溶液（商品名 RS-3100）100 重量部と住友バイエルウレタン株式会社製イソシアネート架橋剤（商品名 スミジュール N-75）12 重量部を攪拌混合したものを印刷の下側の面に塗布乾燥させ、厚さ 18 μm の保持層を設置した。この保持層に屈折率 2.20、平均粒子径約 35 μm の株式会社ユニオン製微小ガラス球（商品名 U-052）を微小ガラス球の径の半分が埋まるように設置した。
- 15 次に微小ガラス球を設置した面に日本カーバイド工業株式会社製アクリル樹脂溶液（商品名 RS-5000）100 重量部に、三和ケミカル株式会社製メラミン架橋剤（商品名 MS-11）5.5 重量部を攪拌混合した樹脂溶液を塗布乾燥し、平均の厚みが 14 μm の焦点調節層を設置した。
- 20

さらに、焦点調節層の上に日本カーバイド工業株式会社製アクリル系樹脂溶液（商品名 RS-1000）100重量部に、CAB溶液（イーストマンケミカル社製商品名 CABの固形分20重量%の酢酸ブチル溶液）108重量部を混合攪拌したものを塗布乾燥し、平均の厚みが0.5 μ mの破壊層を設置した。

この破壊層の表面に純度99.99%以上のアルミニウムを真空蒸着法により厚みが0.1 μ mの鏡面反射層を設置し中間製品C3を作成した。

実施例1で作成した接着シート1と中間製品C3のアルミ蒸着面とを貼り合わせ、再帰反射シートC3を得た。作成した再帰反射シートC3を厚さ2mmの性能測定用のアルミニウム板に貼着して剥離試験用の試験片C3とした。

作成した再帰反射シートC3を厚さ2mmの性能測定用のアルミニウム板に貼着して剥離試験用の試験片C3とした。

上記実施例及び比較例で作製した試験片の性能試験の結果を表1に示す。

実施例7を剥離試験したものは、文字ABCの中に直径5mmで間隔2cmのヌケが生じ、剥離したことが容易に認められた。

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
再帰反射性能	0	3	3	3	25	0	0	45	38	0
耐熱試験前	0.5	0.6	1.1	1.3	4.5	4.8	6.0	16.0	15.7	8.5
耐熱試験後	0.8	1.0	1.7	2.0	5.0	5.1	6.7	16.1	15.8	12.2
剥離試験前	A	A	A	A	C	C	A	C	C	A
剥離試験後	A	A	A	A	C	C	A	C	C	A

産業上の利用可能性

道路標識、工事標識等の標識類、自動車やオートバイ等の車両のナンバープレート類、衣料、救命具等の安全資材類、看板等のマーキング、各種の認証ステッカー等、可視光、レーザー光あるいは赤外光反射型センサー類の反射板等において有用な破壊層が設置されている再帰反射シートに関する。

各種の認証ステッカー類等に用いる再帰反射シートに関し、一旦貼着した再帰反射シートを引き剥がして他に転用しようとした際に、該再帰反射シートの一部に破壊層が設けてあるために再帰反射シートが破壊されて転用することを不可能とすることができ、かつ、長期の高温下での使用にも耐えて安定的な改竄防止効果を維持できる改竄防止ステッカーに用いるこのできる破壊層の設置された再帰反射シートができる。

請求の範囲

1. 表面層および再帰反射素子層からなる再帰反射シートであつて、該再帰反射シートを構成する層の間に少なくとも一層の破壊層が設置されており、該破壊層を構成する樹脂が、脂環式ポリオレフィン樹脂または脂環式アクリル樹脂であり、該再帰反射シートに更に接着剤層を設け基材に貼着した後に基材から剥離させたとき、該破壊層と該破壊層と密着する層との界面での剥離および／または該破壊層の破壊により剥離することを特徴とする破壊層の設置された再帰反射シート。

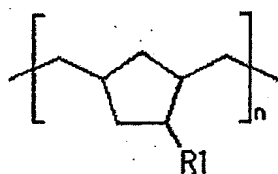
2. 請求項 1 記載の再帰反射シートの光入射側表面の上、または、該再帰反射シートの光入射側の反対側に、更に接着剤層を設置したことを特徴とする破壊層の設置された再帰反射シート。

3. 少なくとも表面層、再帰反射素子層および接着剤層からなる再帰反射シートにおいて、該表面層および再帰反射素子層を構成するいずれかの層の間に少なくとも一層の破壊層が設置されており、該破壊層を構成する樹脂が、脂環式ポリオレフィン樹脂または脂環式アクリル樹脂であり、該再帰反射シートを基材に貼着した後に基材から剥離させたとき、該破壊層と該破壊層と密着する層との界面での剥離および／または該破壊層の破壊により剥離することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の破壊層の設置された再帰反射シート。

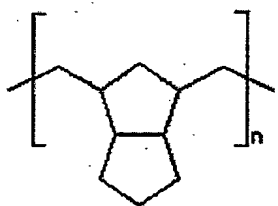
4. 該破壊層を構成する樹脂が、シクロペンタン系樹脂（下記式 1 a、1 b、1 c）、ビニルシクロペンタン系樹脂（下記式 2 a）、

ビニルシクロペンタノルボルネン系樹脂（下記式 2 b）、シクロヘキサジエン系樹脂（下記式 3 a）またはシクロヘキサン系樹脂（下記式 3 b）である請求項 1 ～ 3 に記載の破壊層の設置された再帰反射シート。

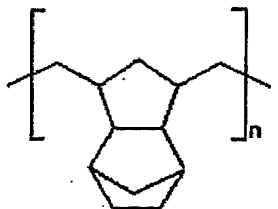
5



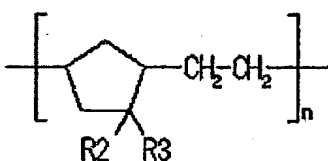
(1a)



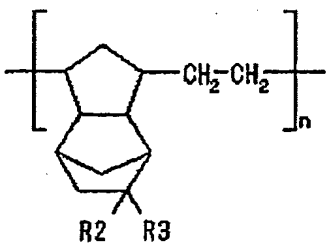
(1b)



(1c)



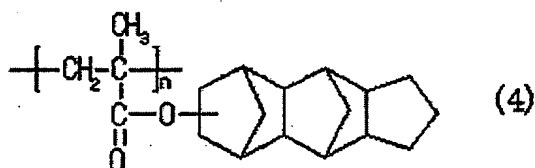
(2a)



(2b)



5. 該破壊層を構成する脂環式アクリル樹脂がメタクリル酸エステル系樹脂（下記式 4）



である請求項 1 ～ 3 に記載の破壊層の設置された再帰反射シート。

6. シクロペンタン系樹脂（上記式 1a）の置換基 R1 が水素、シクロヘキシル基である請求項 1 ～ 4 に記載の破壊層の設置された再帰反射シート。

7. ビニルシクロペンタン系樹脂（上記式 2 a）、及びビニルシクロペンタノルボルネン系樹脂（上記式 2 b）の置換基 R2, R3 が水素（-H）、メチル基（-CH₃）、シアノ基（-CN）、メチルカルボキシレート基（-COOCH₃）、エチルカルボキシレート基（-COOC₂H₅）、シクロヘキシルカルボキシレート基（-COO(c-C₆H₅))、n-ブチルカルボキシレート基（-COO(n-C₄H₉)) である請求項 1 ～ 4 に記載の破壊層の設置された再帰反射シート。

8. シクロヘキサジエン系樹脂（上記式 3a, 3b）がポリ 1, 3-シクロヘキサジエン樹脂，ポリシクロヘキサン樹脂である請求項 1～4 に記載の破壊層の設置された再帰反射シート。

9. 該再帰反射シートが封入レンズ型またはカプセルレンズ型の微小ガラス球からなる再帰反射シートである請求項 1～8 のいずれかに記載の破壊層の設置された再帰反射シート。

10. 該破壊層が微小ガラス球と鏡面反射層との間に設置されていることを特徴とする請求項 1～9 いずれかに記載の破壊層の設置された再帰反射シート。

11. 該破壊層の剥離強度が 0.1～1.5 N/25 mm であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の破壊層の設置された再帰反射シート。

12. 該破壊層のガラス転移点 (T_g) が 90～190℃であることを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載の破壊層の設置された再帰反射シート。

13. 該破壊層の全光線透過率が 75～99%であることを特徴とする請求項 1～12 のいずれかに記載の破壊層の設置された再帰反射シート。

Fig. 1

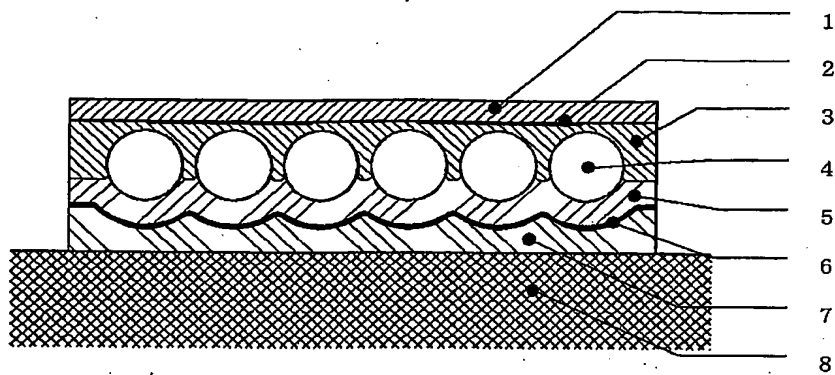


Fig. 2

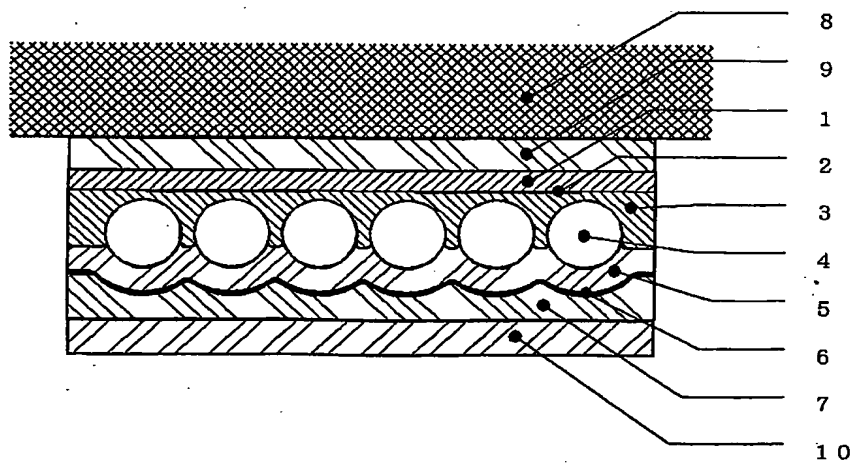


Fig. 3

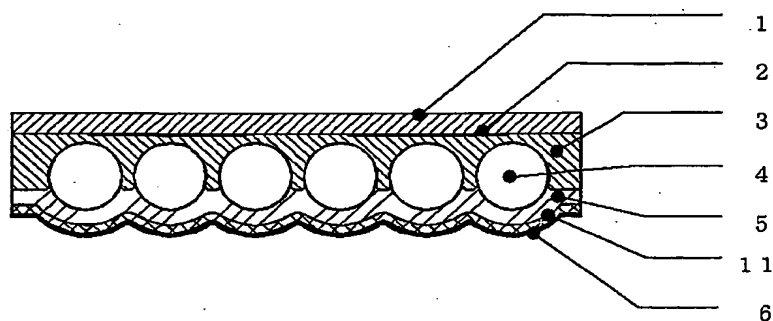


Fig. 4

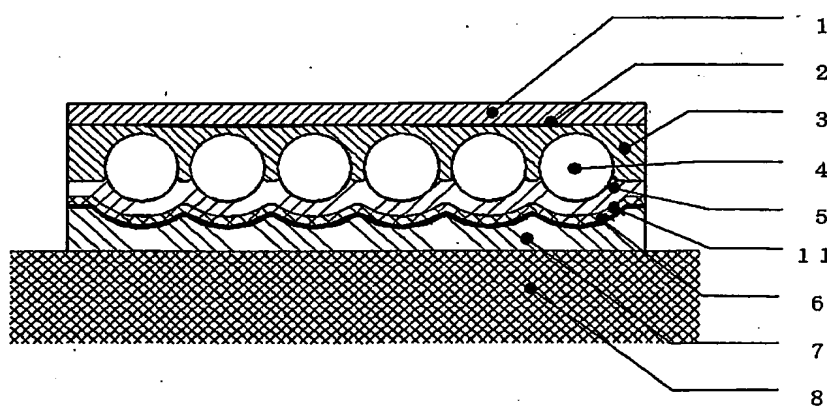


Fig. 5

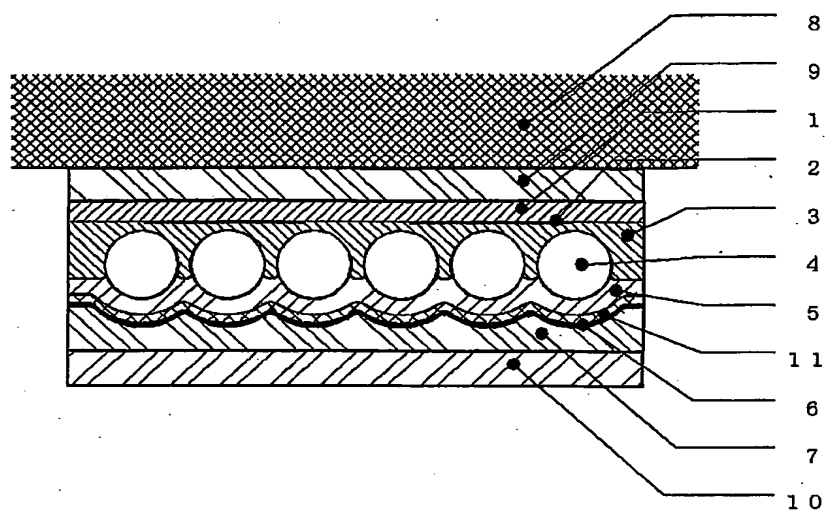


Fig. 6

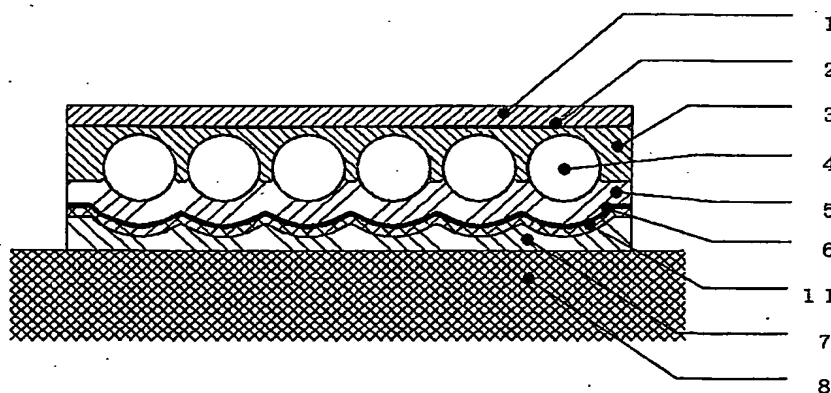


Fig. 7

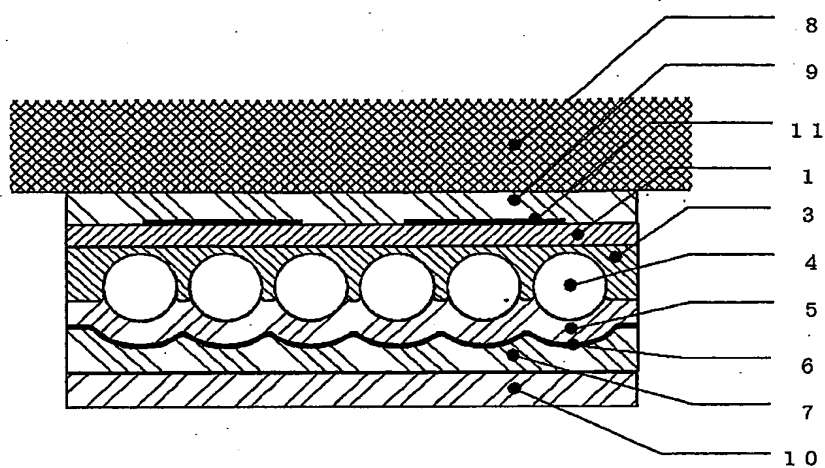
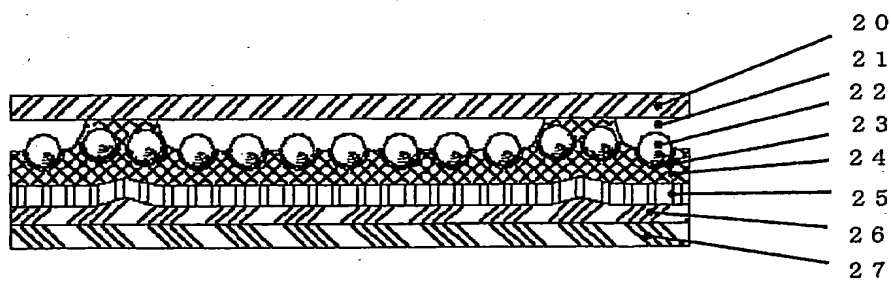


Fig. 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012872

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G02B5/128, E01F9/00, B32B7/02, B32B27/00, B32B27/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G02B5/128, E01F9/00, B32B7/02, B32B27/00, B32B27/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2002/071376 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.), 12 September, 2002 (12.09.02), Full text; all drawings & JP 2004-519722 A & EP 1225554 A1 & US 2002/0142121 A1 & EP 1352379 A2	1-13
Y A	JP 2003-29012 A (Shiseido Co., Ltd.), 29 January, 2003 (29.01.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-9 10-13
Y A	JP 2001-130179 A (Konica Corp.), 15 May, 2001 (15.05.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-10 11-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06. December, 2004 (06.12.04)

Date of mailing of the international search report
21 December, 2004 (21.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012872

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-215304 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 10 August, 2001 (10.08.01), Full text (Family: none)	1-8, 13
Y A	JP 08-262208 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 11 October, 1996 (11.10.96), Full text; all drawings & EP 724181 A2 & US 5710856 A	1-3, 5 12, 13
Y A	JP 10-97172 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 14 April, 1998 (14.04.98), Full text; all drawings & WO 98/12607 A1 & US 6066378 A	1-3, 5 12, 13
Y A	JP 2003-128809 A (Kaneka Corp.), 08 May, 2003 (08.05.03), Full text (Family: none)	1-3, 5 12, 13
Y	JP 2001-63292 A (Kabushiki Kaisha Shinzen), 12 March, 2001 (12.03.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-3, 5, 12
A	JP 2001-324602 A (JSR Corp.), 22 November, 2001 (22.11.01), Full text (Family: none)	1-8